



MD 131 Z 2010.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **131** ⁽¹³⁾ **Z**
(51) Int. Cl.: *C09C 1/26* (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01)
C12F 3/06 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)
A62D 3/33 (2007.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2009 0043 (22) Data depozit: 2009.03.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2010.01.31, BOPI nr. 1/2010
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOVA Olga, MD; COVALIOV Victor, MD; NENNO Vladimir, MD; CARAUȘ Veaceslav, MD; JALBĂ Vitalie, MD; MEREUȚĂ Aliona, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Pigmenți minerali pentru materiale de lacuri și vopsele și procedeu de
obținere a acestora**

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la tehnologia de obținere a
pigmenților minerali sintetici policromatici pentru
producerea vopselelor de grund, de ulei și poli-
grafice și poate fi aplicată la întreprinderile de
producere a vopselelor și lacurilor.

Pigmenții minerali pentru materiale de lacuri
și vopsele conțin un complex mixt de cupru(II)-
fier(III) și hexacianură de fier(III)-fier(II) cu
formula generală $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$ și
dispersitatea de 0,05...0,20 μm la un raport al
cuprului și fierului de (0,05...0,90):(0,95...0,10).

Procedeul de obținere a pigmenților minerali
include adăugarea la o suspensie de precipitat de
cleire de vin care conține albastru de Berlin, a
soluției de hidroxid de calciu, separarea prin
electroflotare a impurităților solide, purificarea
soluției care conține albastru de Berlin hidro-
solubil cu formula generală $\text{Ca}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$,

2

tratarea acestora cu un camp ultraacustic cu
frecvența de 20...40 kHz și intensitatea de 1...3
W/cm³ timp de 5...10 min, adăugarea unei
cantități stoichiometrice de soluție a amestecului
de sulfat de cupru și sulfat de fier la un pH de
2,5...3,0, separarea rezidului obținut, spălarea,
uscarea și măcinarea lui. În calitate de sursă de
sulfat de cupru și sulfat de fier se utilizează
soluțiile uzate de la corodarea cuprului la produ-
cerea plăcuțelor imprimate pe bază de clorură de
fier.

Rezultatul invenției constă în obținerea pig-
menților minerali cu parametri înalți de dispersie
și stabilitate foto- și chimică, cu gama de culori
de la bleumarin până la roșu-cafeniu.

Revendicări: 3

MD 131 Z 2010.01.31

Descriere:

Invenția se referă la tehnologia de obținere a pigmenților minerali sintetici policromatici pentru producerea vopselelor de grund, de ulei și poligrafice și poate fi aplicată la întreprinderile de producere a vopselelor și lacurilor.

5 Sunt cunoscuți pigmenții minerali pentru lacuri și vopsele, care includ coloranți fin dispersați, oxizi și săruri insolubile în apă și în substanțe care formează pelicule ale diverselor metale, care la triturare produc dispersii cromatice. Sinteza acestora are loc cu aplicarea reactivelor de puritate înaltă, iar procesul este legat de obținerea preliminară a complexului ferocianic al metalelor alcaline (sodiu și potasiu) cu interacțiunea ulterioară în mediu acid cu compuși de Fe(III), ceea ce sporește costul produselor finite [1].

10 Cea mai apropiată soluție o constituie pigmenții minerali pentru lacuri și vopsele, care includ complecși greu solubili sub formă de albastru de fier. Astfel de pigmenți sunt cunoscuți ca $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ cu $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ și Na_3 (sau K_3) $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$, însă ei sunt instabili în mediu alcalin, deoarece formează o fracție ușor solubili în apă – fracție care reprezintă de fapt albastru de Berlin solubil. Este de asemenea cunoscut procedeul de sinteză a pigmenților minerali pentru producerea lacurilor, care include interacțiunea chimică a soluțiilor compușilor ferocianici și a sărurilor metalelor grele în calitate de reactiv pentru depunerea sedimentelor cu prelucrarea ulterioară a acestora prin spălare, filtrare, uscare și măcinare. Totodată, în calitate de material reactiv se utilizează sulfat de fier (FeSO_4), clorură de fier (FeCl_2), precum și sare Berthollet sau dicromat de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) în calitate de oxidant, și acizii sulfuric și clorhidric. Procesul de sinteză are loc în partea acidă a pH-ului [2].

20 Însă în aceste procese se utilizează produse chimice costisitoare, iar pigmenții minerali sintetizați sunt instabili în mediu alcalin, chiar și în soluție alcalină diluată vor fi supuși dizolvării chimice cu formarea hidroxidului de fier și a sării de hexacianoferat (III), de aceea sunt limitați în utilizare. Mai mult ca atât, albastru de fier este o substanță hidroscopică și instabilă, trecând în soluție sub influența acizilor minerali și a alcalinilor, precum și în prezența alcoolilor poliatomici. La utilizarea alcalinilor de sodiu pigmentul capătă culoare mată fără intensitate.

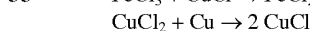
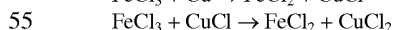
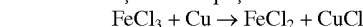
Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în lărgirea bazei materiale și a nomenclatorului pigmenților sintetici minerali, ieftinirea producerii acestora prin utilizarea deșeurilor, ameliorarea calității datorită majorării capacității de acoperire, stabilității chimice și foto a pigmentului.

30 Esența invenției constă în aceea că pigmenții minerali pentru materiale de lacuri și vopsele conțin un complex mixt de cupru(II)-fier(III) și hexacianură de fier(III)-fier(II) cu formula generală $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$ și dispersitatea de 0,05...0,20 ?m la un raport al cuprului și fierului de (0,05...0,90):(0,95...0,10).

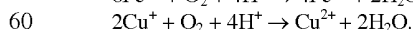
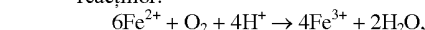
Iar procedeul de obținere a pigmenților minerali include adăugarea la o suspensie de precipitat de cleire de vin care conține albastru de Berlin, a soluției de hidroxid de calciu, separarea prin electroflotare a impurităților solide, purificarea soluției care conține albastru de Berlin hidrosolubil cu formula generală $\text{Ca}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$, tratarea acesteia cu un câmp ultraacustic cu frecvența de 20...40 kHz și intensitatea de 1...3 W/cm³ timp de 5...10 min, adăugarea unei cantități stoichiometrice de soluție a amestecului de sulfat de cupru și sulfat de fier la un pH de 2,5...3,0, separarea rezidului obținut, spălarea, uscarea și măcinarea lui. În calitate de sursă de sulfat de cupru și sulfat de fier se utilizează soluțiile uzate de la corodarea cuprului la producerea plăcuțelor imprimate pe bază de clorură de fier.

40 Rezultatul invenției constă în obținerea pigmenților minerali cu parametri înalți de dispersie și stabilitate foto- și chimică, având gama de culori de la bleumarin până la roșu-cafeniu, diversificarea nomenclatorului pigmenților sintetici minerali, ieftinirea producerii acestora datorită utilizării deșeurilor, reducerea prețului de producere a lor care este condiționată de utilizarea ferocianurilor neutilizate de la vinificație și în posibilitatea varierii ușoare a unei game largi de culori a pigmenților sintetizați nu numai datorită prelucrării și neutralizării deșeurilor cleioase de la vinificație, care în condiții de păstrare îndelungată prezintă un pericol ecologic real.

În calitate de soluții uzate de la corodarea plăcilor tipografice practicabile în radioelectronică, pot fi utilizate amestecurile în baza clorurii de fier, care în stare inițială reprezintă o soluție apoasă de FeCl_3 cu concentrația de la 28 până la 42% masă cu conținut suplimentar de 5% de acid clorhidric, totodată procesele de corodare au loc în mai multe etape la barbotarea continuă a soluției cu aer cu formarea unui șir de compuși intermediari conform reacțiilor:



În urma oxidării cu oxigenul din aer ionii de Fe^{2+} și Cu^+ se transformă în Fe^{3+} și Cu^{2+} conform reacțiilor:



60 Conținutul ionilor de Fe^{3+} și Cu^{2+} în soluțiile uzate de la corodare poate ajunge la 60...63 g/L.

Soluțiile uzate de la corodare greu se supun regenerării și, de obicei, se aruncă ca fiind deșeu neutilizabil. Pentru obținerea pigmentului cu utilizarea acestor soluții uzate se efectuează analiza

MD 131 Z 2010.01.31

4

chimică pentru determinarea conținutului de cupru și fier în ele, se efectuează corectarea cantităților până la raportul necesar al ionilor de Fe^{3+} și Cu^{2+} pentru obținerea gamei de culori dorite.

Pot fi utilizate și alte soluții ce conțin cupru, de exemplu soluțiile amoniacale uzate de la tratarea cuprului (vezi tabelul 1):

5

Tabelul 1

Componentele	Soluție acidă, g/l	Soluție alcalină, g/l
Clorură de cupru, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	190...220	80...100
Clorură de amoniu, NH_4Cl	60...80	40...100
Acid clorhidric, HCl 33%	20...30	-
Amoniac soluție, NH_4OH	-	până la pH 8,7...9,3

Fotostabilitatea pigmentilor obținuți este condiționată de stabilitatea lor chimică atât în mediu apos într-un diapazon larg al pH-ului, cât și în alte substanțe utilizate la producerea vopselelor și a lacurilor. Capacitatea de acoperire sporită a acestor pigmenti este condiționată de proprietățile structurii cristaline, precum și de dispersia înaltă a particulelor lor, care este obținută datorită ultrasunetului și a fenomenelor cavitaționale care apar, ceea ce facilitează interacțiunea reactivilor în microvolum, și fărâmițării microparticulelor obținute nemijlocit în volumul de lucru. Datorită acestui fapt procesul de mărunțire fină decurge mai ușor la fărâmițarea agregatelor de particule ultrasunetului, care apar la uscarea sedimentelor de ferocianură după sinteza lor.

La acțiunea ultrasunetului asupra lichidului prelucrat apar fluxuri hidrodinamice și fenomene cavitaționale active, care fiind însoțite de apariția microbulelor și spargerea lor provoacă căderea de presiune în microvolum. Drept urmare apar o mulțime de efecte, dintre care o importanță mare îl pot avea fluxurile acustice, presiunea de radiație și cavitația, care în procesele de prelucrare a substanțelor reactante asigură o eficacitate sporită distrugerii prin rezonanță a cristalelor formate în cazul coincidenței frecvenței fluctuațiilor proprii ale moleculelor în lichid cu frecvența impusă de fluctuațiile ultrasunetului. Puterea acustică specifică optimă este cea cu frecvența de 20...40 kHz, intensitatea de 1...3 V/cm³, care asigură răspândirea presiunii acustice înalte la distanța de 7...8 cm de la sursă, în care acest proces are loc cu intensitate. Odată cu majorarea frecvenței fluctuațiilor zona presiunii se majorează până la 10...15 cm, iar intensitatea procesului scade din cauza micșorării amplitudinii oscilației.

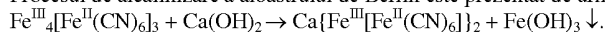
La acțiunea ultrasunetului asupra lichidului prelucrat are loc transferul continuu al particulelor de lichid. În regim cavitațional se formează unde puternice, zone cu căderi de presiune, se accelerează procesul de interacțiune a substanțelor reactante și de dispersare a particulelor ce formează pigmentul.

În calitate de generatoare industriale de ultrasunet pot fi utilizate instalațiile de tipul Y3Γ sau Y3M de diferite mărci, de diferită putere de la 1 până la 15...20 kW cu frecvența de la 15 până la 45 kHz cu transformatoare de tipul IIMC.

Sedimentele fero(III)-feri(II) cianice de la vinificație se formează în procesul de demetalizare a vinului. Acest proces are loc la prelucrarea vinurilor cu o cantitate calculată de sare roșie de sânge cu formarea sedimentului de albastru de Berlin conform reacției: $\text{K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] + \text{Fe}^{+3} \text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$.

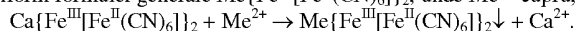
Realizarea acestei operații de obicei are loc concomitent cu limpezirea vinurilor cu bentonită și flocculanți, ca rezultat în componența acestor sedimente se conțin în afară de particule coloidale solide de bentonită și drojdii și alte componente organice. În final, aceste sedimente reprezintă o suspensie cu umiditatea de 60...80%, în care sunt distribuite particule de albastru de Berlin, conținutul cărora în medie este de 1...6% de masă.

Procesul de alcalinizare a albastrului de Berlin este prezentat de următoarele formule:



Epurarea extractului alcalin din fracția solubilă în apă de fero(III)hexacianoferat(II) de calciu de particulele coloidale solide de bentonită, drojdii și alte componente se efectuează prin electroflotare. Apoi soluția limpezită și concentrată poate fi supusă epurării fine prin filtrare sau centrifugare, analizată pentru determinarea complexului de ferocianuri și poate fi utilizată în procesul de sinteză a pigmentilor conform invenției.

Sinteza pigmentilor cu utilizarea fero(III)hexacianoferatului(II) de calciu are loc în mediu alcalin la pH=8...10 prin interacțiunea simplă la agitare și aplicarea ultrasunetului cu o cantitate stoichiometrică de ioni ai d-metalelor în soluție, în urma cărui fapt se formează săruri complexe fero(III)-cianice conform formulei generale $\text{Me}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$, unde Me – cupru, conform reacției:



Sedimentul înalt dispers format repede se sedimentează, se separă ușor prin precipitare, apoi se spală, se deshidratează și se usucă, iar înainte de utilizare în vopsele se fărâmițează. Toți compușii ferioferocianici ai metalelor menționate mai sus sunt insolubili în apă, iar valorile gradului de solubilitate a lor sunt 10^{-25} ... 10^{-31} , în legătură cu faptul că grupul VN din componența acestor compuși este legat temeinic în complexul ferocianic, acestea nu sunt toxice și nu prezintă pericol pentru utilizare.

În calitate de liant pentru prepararea vopselelor și lacurilor se poate utiliza ulei fiert sicativat, uleiuri alge, inclusiv cele vegetale, epoxidice, obținute în baza interacțiunii rășinilor epoxidice cu acizii grași,

MD 131 Z 2010.01.31

5

uleioase-stirol, obținute prin copolimerizarea uleiurilor de in și tung cu stirolul, precum cele compoziționale de tip emulsie, nitrolacurile ș.a.

Astfel, se asigură atingerea scopului propus, orientat spre diversificarea nomenclatorului pigmentilor sintetici minerali, ieftinirea procesului de producere a acestora datorită utilizării ferocianurilor neutralizate de la vinificație și a soluțiilor uzate de la corodarea cuprului la producerea plăților tipografice.

Exemplu de realizare a invenției

In 20 L de suspensie de 10% de sedimente de la vinificație, care conține 5,1 g/L albastru de Berlin, a fost introdusă o cantitate de 500 mL de soluție de 5% de hidroxid de calciu recalculată în formă solubilă. Apoi au fost separate prin electroflotare impuritățile solide, după care soluția a fost supusă purificării. Soluția de epurare cu pH - 9,2, care conține 49,5 g/L albastru de Berlin solubil în apă cu formula chimică $\text{Ca}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$, a fost introdusă porționat a câte 0,5 L în reactorul dotat cu transformatorul cu ultrasunet și conectat la generatorul Y3Γ. Apoi la fiecare porție de soluție consecutiv s-a adăugat o cantitate stoichiometrică de soluție de amestec de sulfură de cupru și sulfură de zinc în raporturi diferite. Acțiunea ultrasunetului a fost realizată la frecvența câmpului de 30 kHz și intensitatea de 3 V/cm³ timp de 5 min. În continuare sedimentul a fost separat, spălat, iar particulele lipite au fost supuse uscării și mărunțirii în moară.

Valoarea medie a dimensiunilor particulelor pigmentilor obținuți a fost apreciată analizând picătura de suspensie la microscopul optic IIMT-3 majorată 500^x, dotat cu micrometru ocular cu diviziuni de 0,05 μm. Fotostabilitatea a fost apreciată conform metodei cunoscute prin compararea schimbării culorii a unei părți a probei de pigment care era acoperită și a părții descoperite în timpul expoziției la lumină artificială ultravioletă cu lampa IIPK-2, amplasată la distanța de 30 cm.

Fotostabilitatea pigmentului a fost apreciată după timpul în care se observă întunecarea părții descoperite a probei. Pentru comparație a fost luată o probă de albastru de fier.

Stabilitatea chimică a pigmentilor a fost determinată prin tratarea lor timp de 1 oră cu soluție de 3% de hidroxid de sodiu, apreciindu-se schimbarea culorii soluției.

Rezultatele experimentelor sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. d/o	Raportul molar al ionilor de cupru și fier în compusul $\text{Cu-Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$		Caracteristica pigmentului			
			Culoare	Dispersie, μm	Fotostabilitatea la expoziție, min	Stabilitatea chimică
1.	Conform invenției propuse	0,05:0,95	Turcoază	0,05	75	Stabil
2.		0,1:0,90	Suriu-albastru	0,05	80	Stabil
3.		0,2:0,8	Suriu-verzuie	0,05	80	Stabil
4.		0,3:0,7	Gri	0,07	85	Stabil
5.		0,5:0,5	Gri închis	0,1	90	Stabil
6.		0,7-0,3	Gri-cafeniu	0,15	90	Stabil
7.		0,9-0,1	Roșu-cărămiziu	0,2	90	Stabil
8.	Conform celei mai apropiate soluții $\text{Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_3$		Albastru închis	0,5	65	Instabil

Din rezultatele experimentelor urmează că variația proporției cupru:fier în limitele 0,05...0,9 raportată la conținutul de fier în afara complexului cianic fero(III)feri(II) schimbă culoarea pigmentului obținut de la culoarea turcoază până la roșu-cărămiziu, iar caracteristicile pigmentului le depășesc pe cele ale pigmentului obținut conform celei mai apropiate soluții.

Așadar, are loc diversificarea nomenclatorului pigmentilor sintetici minerali, ieftinirea procesului de producere a acestora datorită utilizării ferocianurilor de la vinificație și a soluțiilor uzate de la corodarea cuprului la producerea plăților tipografice.

40

MD 131 Z 2010.01.31

6

(57) Revendicări:

1. Pigmenți minerali pentru materiale de lacuri și vopsele, care conțin un complex mixt de cupru(II)-fier(III) și hexacianură de fier(III)-fier(II) cu formula generală $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$ și dispersitatea de 0,05...0,20 μm la un raport al cuprului și fierului de (0,05...0,90):(0,95...0,10).
2. Procedeu de obținere a pigmenților minerali conform revendicării 1, care include adăugarea la o suspensie de precipitat de cleire de vin care conține albastru de Berlin, a soluției de hidroxid de calciu, separarea prin electroflotare a impurităților solide, purificarea soluției, care conține albastru de Berlin hidrosolubil cu formula generală $\text{Ca}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$, tratarea acesteia cu un camp ultraacustic cu frecvența de 20...40 kHz și intensitatea de 1...3 W/cm^3 timp de 5...10 min, adăugarea unei cantități stoichiometrice de soluție a amestecului de sulfat de cupru și sulfat de fier la un pH de 2,5...3,0, separarea rezidului obținut, spălarea, uscarea și măcinarea lui.
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** în calitate de sursă de sulfat de cupru și sulfat de fier se utilizează soluțiile uzate de la corodarea cuprului la producerea plăcuțelor imprimate pe bază de clorură de fier.

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Краткая химическая энциклопедия. Москва, Советская энциклопедия, 1964, т. 3, с. 1002, 1011-1026
2. Бельский Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Ленинград, Химия, Ленинградское отделение, 1960, с. 588-592

Șef Secție:

COLESNIC Inesa

Examinator:

BANTAȘ Valentina

Redactor:

LOZOVANU Maria

RAPORT DE DOCUMENTARE

pentru cerere de brevet de invenție de scurtă durată conform art.52(2) a Legii nr. 50/2008

(21) Nr. depozit: s 2009 0043	(85) Data fazei naționale PCT:	
(22) Data depozit: 2009.03.30	(86) Cerere internațională PCT:	
Prioritatea invocată: (31) nr.: 32) data: 33) țara: (51) IPC: Int. Cl.: C09C 1/26 (2006.01) C09C 3/04 (2006.01) C12F 3/10 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01) A62D 3/33 (2007.01) Alți indici de clasificare: Titlul: Pigmenți minerali pentru materiale de lacuri și vopsele și procedeu de obținere a acestora (71) Solicitantul: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD		
I. Condiția de unitate a invenției ☐ satisface ☐ nu satisface. Notă:		
II. Minimul de documente consultate: MD, EA		
III. Domeniul de documentare: Indicii IPC (ultima redacție): a) Int. Cl.: C09C 1/26 (2006.01) C09C 3/04 (2006.01) C12F 3/10 (2006.01) B09B 3/00 (2006.01) A62D 3/33 (2007.01) a) Termeni caracteristici, cuvinte-cheie, sinonime: pigmenți minerali albastru de fier, albastru de Berlin, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$ precipitat de cleire de vin		
IV. Documente considerate a fi relevante		
Categoria	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Relevant față de revendicarea nr.
A	Краткая химическая энциклопедия. Москва, Советская энциклопедия, 1964, т. 3, с. 1002, 1011-1026	1, 2
A	Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Ленинград, Химия, Ленинградское отделение, 1960, с. 588-592	1, 2
A	MD 2584 G2 2004.10.31	1
A	MD 2741 G2 2005.04.30	1
A	MD 2954 G2 2006.01.31	1
A	MD 3814 G2 2009.01.31	1
A	MD 3412 G2 2007.10.31	1
A	MD 3731 G2 2008.10.31	1
A	MD 3232 G2 2007.01.31	1
A	MD 1981 G2 2002.08.31	1
Categorii de documente citate		
A - document care definește stadiul anterior în general		O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere etc.
X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca		T - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria care fundamentează invenția

implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură	
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după această dată	D – Document menționat în descrierea cererii de brevet
Data finalizării documentării 2009.10.29	
Examinatorul Bantaș Valentina	